

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

⑲ Anmeldenummer: 89103942.2

⑤① Int. Cl. 4: **C08F 10/00 , C08F 4/64**

⑳ Anmeldetag: 07.03.89

③① Priorität: 12.03.88 DE 3808268

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
11.10.89 Patentblatt 89/41

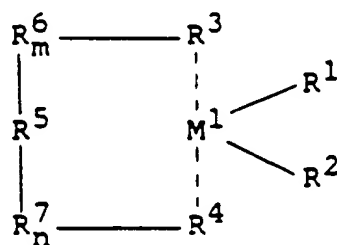
⑧④ Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
Postfach 80 03 20  
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

⑦② Erfinder: **Winter, Andreas, Dr.**  
**Gundelhardtstrasse 2**  
**D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**  
Erfinder: **Dolle, Volker, Dr.**  
**Hattersheimer Strasse 15**  
**D-6233 Kelkheim (Taunus)(DE)**  
Erfinder: **Rohrmann, Jürgen, Dr.**  
**Sepp-Herberger-Strasse 17**  
**D-8056 Neufahrn(DE)**  
Erfinder: **Spaleck, Walter, Dr.**  
**Sulzbacher Strasse 63**  
**D-6237 Liederbach(DE)**

⑤④ Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers.

⑤⑦ Ein sehr wirksames Katalysatorsystem zur Polymerisation von 1-Olefinen besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen, welches eine Verbindung der Formel I



(I) ist, worin

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> Wasserstoffatome, Halogenatome oder Kohlenwasserstoffreste bedeuten und R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> ein- oder mehrkernige Kohlenwasserstoffreste sind, welche mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden können und welche durch eine ein- oder mehrgliedrige, ein Heteroatom enthaltende Brücke -R<sub>m</sub><sup>6</sup>-R<sup>5</sup>-R<sub>n</sub><sup>7</sup>- miteinander verbunden sind. Das Katalysatorsystem liefert Polymere mit hoher Molmasse und exzellenter Kornmorphologie.



## Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von 1-Olefinpolymeren mit hoher Isotaktizität, enger Molmassenverteilung, hoher Molmasse und exzellenter Kornmorphologie.

Aus der Literatur sind lösliche Metallocenverbindungen auf Basis von Bis(cyclopentadienyl)zirkon-alkyl bzw. -halogenid in Kombination mit oligomeren Aluminoxanen bekannt. Mit diesen Systemen können

Ethylen und Propylen mit mäßiger Aktivität polymerisiert werden, man erhält jedoch kein isotaktisches Polypropylen.

Weiterhin ist von dem Katalysatorsystem Bis(cyclopentadienyl)titandiphenyl/Methylaluminoxan bekannt, daß es Propylen in Stereoblockpolymere, d.h. Polypropylen mit mehr oder weniger langen isotaktischen Sequenzen, umzuwandeln vermag (vgl. US-PS 4,522,982). Deutliche Nachteile dieses Katalysatorsystems sind die großtechnisch irrelevanten Polymerisationstemperaturen (0 °C bis -60 °C) und die völlig unbefriedigenden Katalysatoraktivitäten.

Die Herstellung von isotaktischem Polypropylen gelingt mit Hilfe des Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)zirkondichlorids zusammen mit einem Aluminoxan in einer Suspensionspolymerisation (vgl. EP-A 185 918). Das Polymer besitzt eine enge Molmassenverteilung, was für bestimmte Anwendungen, beispielsweise für den Hochleistungsspritzguß, von Vorteil ist. Gleichzeitig besitzt das Katalysatorsystem eine Reihe von Mängeln.

Die Polymerisation wird in Toluol durchgeführt, welches sehr aufwendig gereinigt und von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit werden muß. Außerdem ist die Schüttdichte des Polymers zu gering, die Kornmorphologie und die Korngrößenverteilung unbefriedigend. Besonderer Nachteil des bekannten Verfahrens ist jedoch, daß bei technisch interessanten Polymerisationstemperaturen nur Polymere mit unakzeptabel niedriger Molmasse hergestellt werden können.

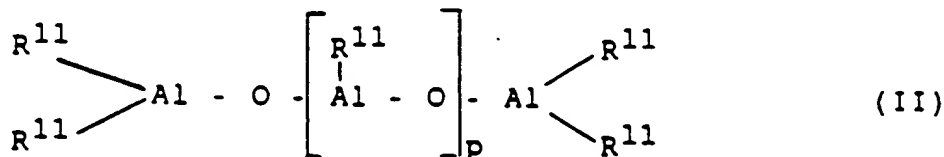
Es wurde auch eine spezielle Voraktivierungsmethode des Metallocens mit einem Aluminoxan vorgeschlagen, welche zu einer beachtlichen Steigerung der Aktivität des Katalysatorsystems und zu einer deutlichen Verbesserung der Kornmorphologie des Polymeren führt (vgl. DE 37 26 067). Die Voraktivierung erhöht zwar die Molmasse, jedoch ist keine wesentliche Steigerung erreichbar.

Weiterhin sind Katalysatoren auf Basis Ethylenbisindenylhafniumdichlorid und Ethylen-bis(4,5,6,7-tetrahydro-1-indenyl)hafniumdichlorid und Methylaluminoxan bekannt, mit denen durch Suspensionspolymerisation höhermolekulare Polypropylene hergestellt werden können (vgl. J. A. Ewen et al., J. Am.Chem.Soc. 109 (1987) 6544). Unter technisch relevanten Polymerisationsbedingungen ist jedoch die Kornmorphologie der derart erzeugten Polymeren nicht befriedigend und die Aktivität der eingesetzten Katalysatoren vergleichsweise gering.

Es bestand die Aufgabe, einen Katalysator zu finden, der Polymere mit verbesserter Kornmorphologie und hoher Molmasse in großer Ausbeute erzeugt.

Es wurde gefunden, daß unter Verwendung von bestimmten heteroatomverbrückten Metallocensystemen die Aufgabe gelöst werden kann.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $R-CH=CH_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist, oder Copolymerisation dieser Olefine untereinander oder mit Ethylen, bei einer Temperatur von -60 bis 200 °C, bei einem Druck von 0,5 bis 60 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)

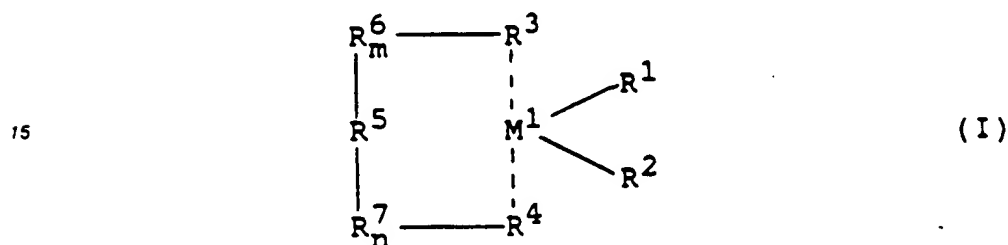




5

für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III)  $R^{11}$  eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe bedeutet und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines

10 Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung ist der Formel (I)



15

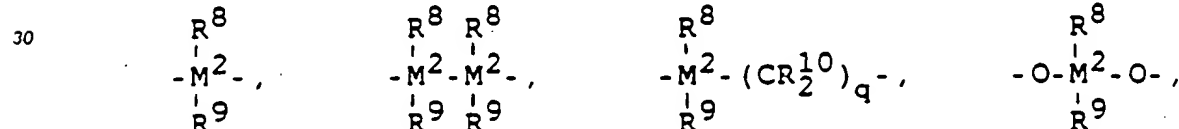
20

worin  $M^1$  ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Vanadin, Niob und Tantal ist,

$R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,

25  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,

$R^5$



30



35

40

=  $BR^8$ , =  $AlR^8$ , -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = S=O, =  $SO_2$ , =  $NR^8$ , =  $PR^8$  oder =  $P(O)R^8$  bedeutet, wobei  $R^8$ ,  $R^9$  und  $R^{10}$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe oder eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe bedeuten oder

45  $R^8$  und  $R^9$  oder  $R^8$  und  $R^{10}$  jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

$M^2$  Silizium, Germanium oder Zinn und  $q$  1, 2 oder 3 bedeuten,  $R^6$  und  $R^7$  gleich oder verschieden sind und eine Gruppe =  $CR^8R^9$  bedeuten, wobei  $R^8$  und  $R^9$  die obengenannte Bedeutung haben,

$m$  und  $n$  gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 bedeuten, wobei  $m+n$  null, 1 oder 2 ist,

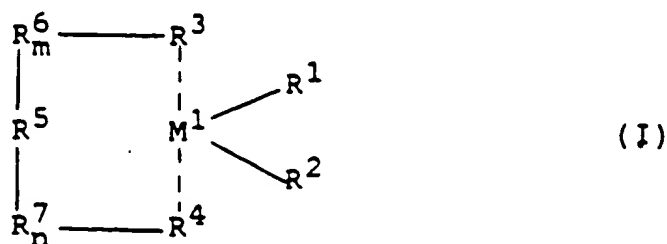
50 und dessen Aktivator ebenfalls ein Aluminoxan der Formeln (II) oder (III) ist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können verschiedene Übergangsmetallkomponenten eingesetzt werden.

Diese sind stereorigide, chirale Metallocene der Formel (I)

55

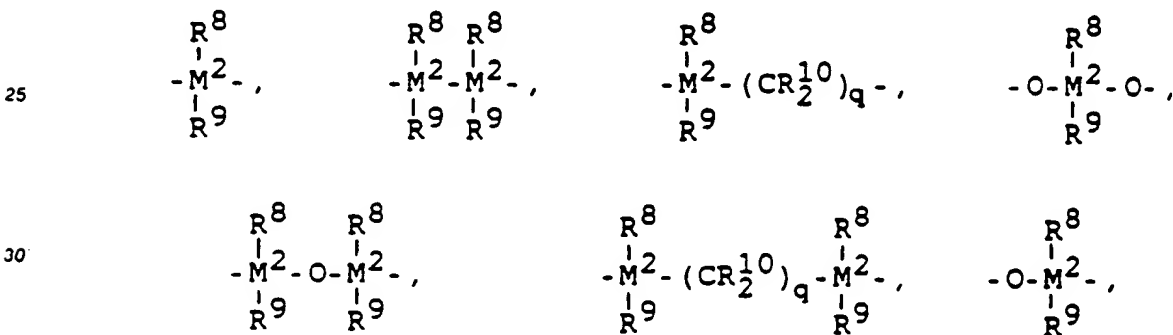




<sup>10</sup> M<sup>1</sup> ist ein Metall der Gruppe Titan, Zirkon, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Titan oder Zirkon, insbesondere Zirkon.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.  
<sup>15</sup> R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden, vorzugsweise gleich und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher zusammen mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann. Beispiele für derartige Reste sind die Indenyl-, Tetrahydroindenyl- oder Cyclopentadienylgruppe und Heteroaromatenliganden.

<sup>20</sup> R<sup>5</sup> ist



<sup>35</sup> =BR<sup>8</sup>, =AlR<sup>8</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, =S=O, =SO<sub>2</sub>, =NR<sup>8</sup>, =PR<sup>8</sup> oder =P(O)R<sup>8</sup>, wobei R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind

ein Wasserstoffatom ein Halogenatom, vorzugsweise Fluor, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, bedeuten oder R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> oder R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

<sup>40</sup> M<sup>2</sup> ist Si, Ge oder Sn und q ist 1, 2 oder 3.

R<sup>5</sup> ist vorzugsweise =SiR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, -S-, =S=O oder =PR<sup>8</sup>.

<sup>45</sup> R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten eine Gruppe =CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>, worin R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die obengenannte Bedeutung haben,

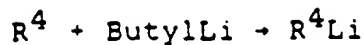
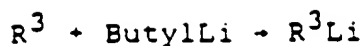
m und n sind gleich oder verschieden und bedeuten null, 1 oder 2, wobei m+n null, 1 oder 2 ist. Vorzugsweise sind m und n null oder 1.

Die optisch aktiven Metallocene werden als Racemat zur Herstellung von hochisotaktischen Poly-1-olefinen eingesetzt. Verwendet werden kann aber auch die reine R- oder S-Form. Mit diesen reinen stereoisomeren Formen ist optisch aktives Polymeres herstellbar. Abgetrennt werden muß jedoch die meso-Form der Metallocene, da das polymerisationsaktive Zentrum (das Metallatom) in diesen Verbindungen wegen Spiegelsymmetrie am Zentralmetall nicht mehr chiral ist und daher kein hochisotaktisches Polymeres erzeugen kann.

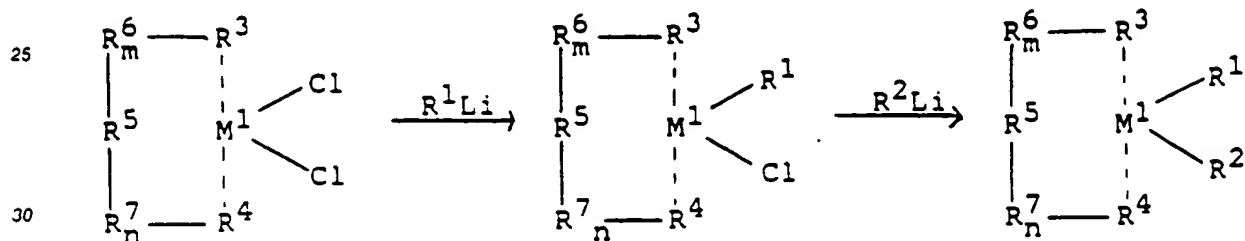
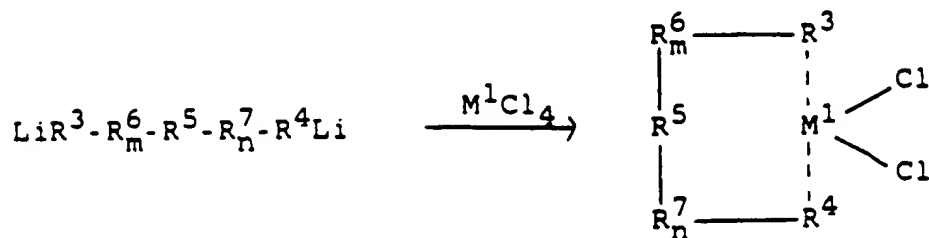
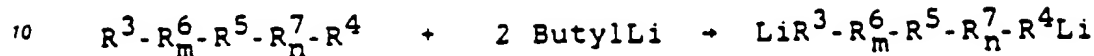
Die Trennung der Stereoisomeren ist im Prinzip bekannt.

<sup>55</sup> Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem Reaktionsschema hergestellt werden:

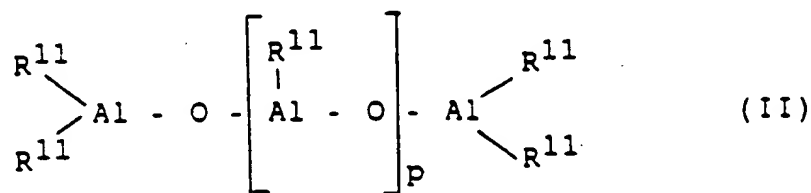




(X = Cl, Br, O-Tosyl)



Die besonders bevorzugt eingesetzten Metallocenverbindungen sind rac-Bisindenyl(arylalkylsilyl)-  
zirkondichlorid und rac-Bisindenyl(dialkylsilyl)zirkondichlorid.  
Der Aktivator ist ein Aluminoxan der Formel (II)



für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten  $R^{11}$  eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, insbesondere Methyl, und  $p$  eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 15 bis 40.

Das Aluminoxan kann beispielsweise auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.



Bei einem der Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa  $-20^{\circ}\text{C}$  mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über  $30^{\circ}\text{C}$  ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung unter Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß die diesem Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von  $-20$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$  mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 18 bzw. 16 mol  $\text{H}_2\text{O}$ /mol  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxanen besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel, vorzugsweise im flüssigen Monomeren, in Heptan oder Toluol, zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind.

Es wird bevorzugt, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) vorzugaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerte Kohlenwasserstoff eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.

Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminoxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminoxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^{\circ}\text{C}$ .

Eine deutliche längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll ein.

Eine Voraktivierung erhöht die Molmasse des Polymeren praktisch nicht.

Vorzugsweise wird das gleiche Aluminoxan zur Voraktivierung und zur Polymerisation verwendet.

Der erfindungsgemäß zu verwendende Katalysator wird zur Polymerisation von 1-Olefinen der Formel  $\text{R-CH=CH}_2$ , in der R einen Alkylrest mit 1 bis 28 C-Atomen, vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere einem C-Atom bedeutet, eingesetzt, beispielsweise Propylen, Buten-(1), Hexen-(1), 4-Methylpenten-(1), Octen-(1). Besonders bevorzugt ist Propylen. Ferner wird der Katalysator auch zur Copolymerisation dieser Olefine untereinander und mit Ethylen eingesetzt, wobei mehr als 50 Gew.-% Ethylen einpolymerisiert werden können.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-20$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ , insbesondere 0 bis  $80^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Der Druck beträgt 0,5 bis 60 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar.

Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-7}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-6}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminoxan wird in einer Konzentration von  $10^{-4}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-3}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Es ist vorteilhaft, das Aluminoxan vor Zugabe des Metallocens in das Polymerisationssystem erst einige Minuten zusammen mit der Polymerisationsflüssigphase zu rühren. Die Rührzeit beträgt vorzugsweise 10 bis 30 Minuten. Es kann jedoch ohne größere Einbußen auch kürzere Zeit gerührt werden, eine längere



Rührzeit hat auf das Ergebnis der Polymerisation keine nennenswerte Wirkung.

Die Polymerisation wird in einem für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchlichen inerten Lösemittel durchgeführt. Beispielsweise in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt.

5 Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction, die sorgfältig von Sauerstoff, Schwefelverbindungen und Feuchtigkeit befreit worden ist, benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird das zu polymerisierende Monomere als Lösemittel oder Suspensionsmittel eingesetzt. Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden; vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet. Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem  
10 einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens können Polymerpulver hergestellt werden, die aus kompakten kugelförmigen Teilchen mit einer sehr engen Korngrößenverteilung und einer hohen Schüttdichte bestehen. Das Polymerpulver zeichnet sich durch eine sehr gute Rieselfähigkeit aus.

Das Polymere weist eine hohe Molmasse, eine sehr enge Molmassenverteilung und eine hohe  
15 Isotaktizität auf.

Durch die Verwendung heteroatomverbrückter Metallocene werden Polymere mit höherer Molmasse gebildet als bei Verwendung von Metallocenen, die nur eine Kohlenwasserstoffbrücke enthalten.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Es bedeuten

20 VZ = Viskositätszahl in  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,

$M_w$  = Molmassengewichtsmittel in  $\text{g/mol}$ ,

$M_w/M_n$  = Molmassenverteilung ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) und

II = Isotaktischer Index, bestimmt durch  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

25

#### Beispiel 1

Ein trockener 16  $\text{dm}^3$ -Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10  $\text{dm}^3$  flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 50  $\text{cm}^3$  toluolische Methylalumininoxanlösung (entsprechend 68 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad  $n = 23$ ) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt.

30 Parallel dazu wurden 14,3 mg (0,028 mmol) rac-Bisindenyl(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid in 25  $\text{cm}^3$  toluolischer Methylalumininoxanlösung (34 mmol Al) gelöst und durch 15 minütiges Stehenlassen voraktiviert. Die Lösung wurde dann in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70 °C gebracht und 2 h bei dieser Temperatur gehalten.

35 Es wurden 2,21 kg Polypropylen erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug somit 77,4 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 50,2  $\text{cm}^3/\text{g}$ ,  $M_w = 42600$ ,  $M_w/M_n = 2,3$ , II = 94 %, SD = 449 g/l, Finesgehalt Pulver <100  $\mu\text{m}$ : 0,6 %.

Das Polymerprodukt fiel in Form großer kugelförmiger Partikel mit enger Korngrößenverteilung an.

40 Korngrößenverteilung im Polymeren:

| Siebboden         | Anteil | Summe |
|-------------------|--------|-------|
| [ $\mu\text{m}$ ] | [%]    | [%]   |
| <100              | 0,6    | 0,6   |
| 100-200           | 1,2    | 1,8   |
| 200-300           | 0,8    | 2,6   |
| 300-400           | 1,9    | 4,5   |
| 400-500           | 2,5    | 7,0   |
| 500-630           | 4,4    | 11,4  |
| 630-800           | 5,7    | 17,1  |
| 800-1000          | 43,3   | 60,4  |
| 1000-1250         | 19,6   | 80,0  |

55



| Siebboden         | Anteil | Summe |
|-------------------|--------|-------|
| [ $\mu\text{m}$ ] | [%]    | [%]   |
| 1250-2000         | 15,2   | 95,2  |
| 2000-2500         | 3,9    | 99,1  |
| >2500             | 0,9    | 100,0 |

$$d_{50} = 1000 \mu\text{m}, S = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,33.$$

### Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel A

In einem zu Beispiel 1 analogen Versuch wurde mit rac-Bisindenyl(dimethylsilyl)zirkondichlorid als Katalysator ein Polymer mit einer VZ von 45,8 cm<sup>3</sup>/g, einem M<sub>w</sub> von 36375 und einem M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 2,4 erhalten.

Entsprechend wurden mit rac-Ethylenbisindenylzirkondichlorid nur folgende Werte erreicht:  
VZ = 32,5 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 20700, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1.

### Beispiel 3

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 30,9 mg (0,06 mmol) rac-Bisindenyl-(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationszeit betrug 1 h, die Polymerisationstemperatur 65 °C.

Es wurden 2,13 kg Polypropylen erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug 69,0 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 54,2 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 47150, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1, II = 94,5 %, SD = 523 g/l.

### Beispiel 4

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 39,3 mg (0,077 mmol) rac-Bisindenyl-(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid verwendet, die Polymerisationszeit betrug 1 h, die Polymerisationstemperatur 60 °C. 1,50 kg Polypropylen wurden erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug somit 38,2 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 60,8 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 56100, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2, II = 95,4 %, SD = 487 g/l, kein Feinkorn <50  $\mu\text{m}$ .

### Beispiel 5

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 28,3 mg (0,055 mmol) rac-Bisindenyl-(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid verwendet. Die Polymerisationszeit betrug 3 h, die Polymerisationstemperatur 60 °C. 2,96 kg Polypropylen wurden erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug somit 34,9 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 59,5 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 54100, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4, II = 94,6 %, SD = 407 g/l, Finesgehalt Pulver <100  $\mu\text{m}$ : 0,3 %.

Das Polymerprodukt fiel in Form kugelförmiger Partikel mit enger Korngrößenverteilung an.  
Korngrößenverteilung im Polymeren:



|    | Siebboden         | Anteil | Summe |
|----|-------------------|--------|-------|
|    | [ $\mu\text{m}$ ] | [%]    | [%]   |
|    | <100              | 0,3    | 0,3   |
| 5  | 100-200           | 22,4   | 22,7  |
|    | 200-300           | 71,9   | 94,6  |
|    | 300-400           | 2,6    | 97,2  |
| 10 | 400-500           | 0,3    | 97,5  |
|    | >500              | 2,5    | 100,0 |

$$d_{50} = 250 \mu\text{m}, S = \ln \frac{d_{50}}{d_{16}} = 0,27.$$

#### 20 Beispiel 6 und Vergleichsbeispiel B

Zu einem zu Beispiel 4 analogen Versuch wurde mit rac-Bisindenyl(dimethylsilyl)zirkondichlorid eine VZ von 50,8 cm<sup>3</sup>/g, ein M<sub>w</sub> von 44900 und ein M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 2,2 erhalten. Entsprechend wurden mit rac-Ethylenbisindenylzirkondichlorid nur folgende Werte erreicht:

VZ = 39,5 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 27600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2.

#### Beispiel 7

30 Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 54,1 mg (0,106 mmol) rac-Bisindenyl-(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid eingesetzt. Weiterhin wurde 1 h 20 min bei 50 °C polymerisiert. 1,59 kg Polypropylen wurden erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug somit 22,0 kg PP/g Metallocen x h.

35 VZ = 65,3 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 61250, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4.

#### Beispiel 8 und Vergleichsbeispiel C

40 In einem zu Beispiel 7 analogen Versuch wurde mit rac-Bisindenyl(dimethylsilyl)zirkondichlorid ein Polymer mit einer VZ von 58,9 cm<sup>3</sup>/g, einem M<sub>w</sub> von 54450 und einem M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 2,6 erhalten.

Entsprechend wurden mit rac-Ethylenbisindenylzirkondichlorid nur folgende Werte erreicht:

VZ = 43,2 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 36100, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,4.

#### 45 Beispiel 9

Es wurde analog zu Beispiel 1 verfahren, jedoch wurden 51,3 mg (0,10 mmol) rac-Bisindenyl-(phenylmethylsilyl)zirkondichlorid eingesetzt.

50 Polymerisiert wurde 3 h bei 30 °C.

690 g Polypropylen wurden erhalten.

Die Aktivität des Metallocens betrug somit 4,5 kg PP/g Metallocen x h.

VZ = 92,9 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 95850, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1.

#### 55 Beispiel 10 und Vergleichsbeispiel D

In einem zu Beispiel 9 analogen Versuch wurde mit rac-Bisindenyl(dimethylsilyl)zirkondichlorid ein



Polymer mit einer VZ von 77,2 cm<sup>3</sup>/g, einem M<sub>w</sub> von 76500 und einem M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> von 2,5 erhalten. Entsprechend wurden mit rac-Ethylenbisindenylzirkondichlorid nur folgende Werte erreicht:  
VZ = 54,7 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 49800, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,3.

5

## Beispiel 11:

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 50 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 68 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 23) zugegeben und der Ansatz bei 30 °C 15 Minuten gerührt. Parallel dazu wurden 47,9 mg (0,084 mmol) rac. Bisindenyl (diphenylsilyl) ZrCl<sub>2</sub> in 25 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (34 mmol Al) gelöst und durch 15-minütiges Stehenslassen voraktiviert. Die tiefrote Lösung wurde dann in den Kessel gegeben.

Die Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 60 °C gebracht und 1 Stde. bei dieser Temperatur gehalten. Ausbeute 2,56 kg PP.

Die Aktivität betrug somit 53,4 kg PP/g Metallocen • Stunde.

VZ = 57,4 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 45500, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,1, II = 97 %, SD = 330 g/l.

## 20 Beispiel 12:

Ein trockener 16-dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und mit 10 dm<sup>3</sup> flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 29,4 toluolische Methylaluminoxanlösung (entsprechend 40 mmol Al, mittlerer Oligomerisierungsgrad n = 23) gerührt. Parallel dazu wurden 13,8 mg (0,026 mmol) rac-Bisindenyl (phenylvinylsilyl) ZrCl<sub>2</sub> in 14,7 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminoxanlösung (20 mmol Al) gelöst und nach 15 minütigem Stehenslassen in den Polymerisationskessel gegeben.

Bei 70 °C wurde 2 Stdn. polymerisiert und 1,33 kg Polypropylen erhalten. Die Aktivität des Metallocens betrug 48,2 kg PP/g Metallocen • Stunde.

VZ = 49,0, M<sub>w</sub> = 32 600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,9, II = 96 %, SD = 449 g/l

30

## Beispiel 13:

Es wurde analog zu Beispiel 12 verfahren, jedoch 56 mg (0,107 mmol) rac-Bisindenyl (phenylvinylsilyl) ZrCl<sub>2</sub> eingesetzt. Die Polymerisationstemperatur betrug 50 °C, die Polymerisationszeit 105 Minuten.

Es wurden 1,39 kg PP erhalten. Die Aktivität betrug somit 14,2 kg PP/g Metallocen • Stunde.

VZ = 66,0 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 48 600, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,3.

## 40 Beispiel 14:

Es wurde analog zu Beispiel 12 verfahren, jedoch 10,3 mg (0,021 mmol) rac-Bisindenyl (dimethylgermyl) ZrCl<sub>2</sub> eingesetzt. Polymerisationstemperatur = 70 °C, Polymerisationszeit 1 Stunde, Ausbeute 2,83 kg PP.

Die Aktivität betrug 274,8 kg PP/g Metallocen • Stunde.

VZ = 49,0 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 34200, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,2, II = 97,9 %, SD = 417 g/l.

## Beispiel 15:

50

Es wurde analog Beispiel 14 verfahren, jedoch 15,7 mg (0,032 mmol) des Metallocens verwendet und 2,5 Stdn. bei 60 °C polymerisiert. Ausbeute 1,91 kg PP entsprechend einer Aktivität von 48,7 kg PP/g Metallocen • Stde.

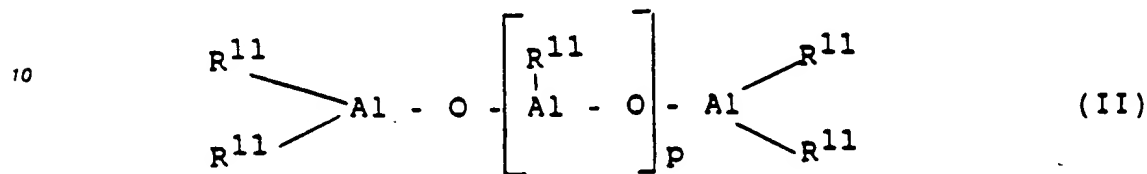
VZ = 57,4 cm<sup>3</sup>/g, M<sub>w</sub> = 52100, M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> = 2,0, II = 98 %, SD = 350 g/l.

55

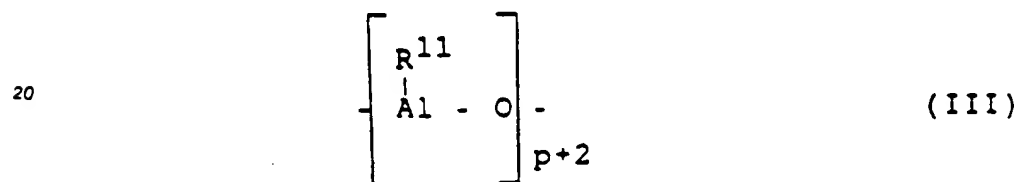


## Ansprüche

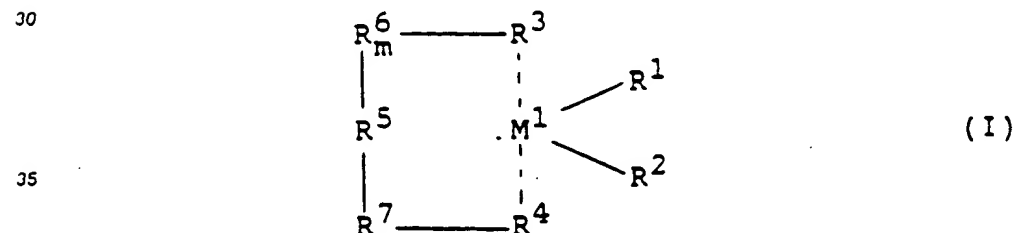
1. Verfahren zur Herstellung eines 1-Olefinpolymers durch Polymerisation eines 1-Olefins der Formel  $R-CH=CH_2$ , worin R eine Alkylgruppe mit 1 bis 28 C-Atomen ist, oder Copolymerisation dieser Olefine untereinander oder mit Ethylen, bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^\circ C$ , bei einem Druck von 0,5 bis 60 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallverbindung und einem Aluminoxan der Formel (II)



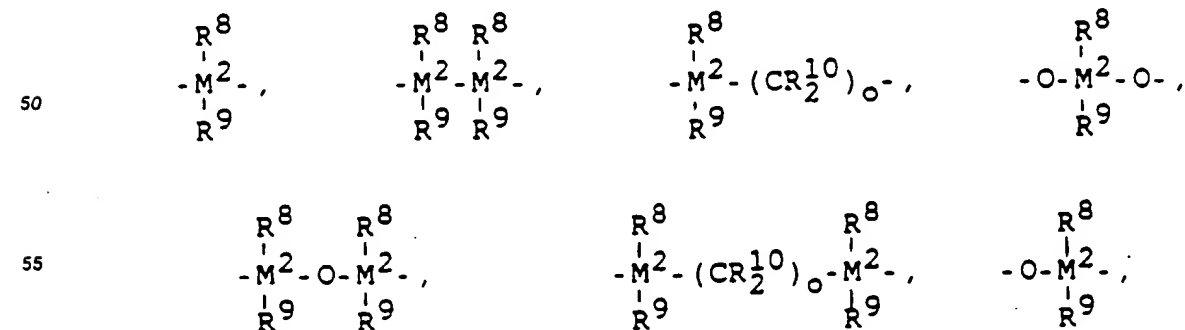
für den linearen Typ und/oder der Formel (III)



für den cyclischen Typ, wobei in den Formeln (II) und (III)  $R^{11}$  eine  $C_1$ - $C_6$ -Alkylgruppe bedeutet und p eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, besteht, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung ist der Formel (I)



worin  $M^1$  ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Vanadin, Niob und Tantal ist,  $R^1$  und  $R^2$  gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkylgruppe, eine  $C_6$ - $C_{10}$ -Arylgruppe, eine  $C_2$ - $C_{10}$ -Alkenylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Arylalkylgruppe, eine  $C_7$ - $C_{40}$ -Alkylarylgruppe oder eine  $C_8$ - $C_{40}$ -Arylalkenylgruppe bedeuten,  $R^3$  und  $R^4$  gleich oder verschieden sind und einen ein-oder mehrkernigen Kohlenwasserstoffrest, welcher mit dem Zentralatom eine Sandwichstruktur bilden kann, bedeuten,





= BR<sup>8</sup>, = AIR<sup>8</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = S=O, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>8</sup>, = PR<sup>8</sup> oder = P(O)R<sup>8</sup> bedeutet, wobei R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> und R<sup>10</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten und

5 R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> oder R<sup>8</sup> und R<sup>10</sup> jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring bilden,

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn und o 1, 2 oder 3 bedeuten,

R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> gleich oder verschieden sind und eine Gruppe = CR<sup>8</sup>R<sup>9</sup> bedeuten, wobei R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> die obengenannte Bedeutung haben,

m und n gleich oder verschieden sind und null, 1 oder 2 bedeuten, wobei m + n null, 1 oder 2 ist,

10 und dessen Aktivator ebenfalls ein Aluminoxan der Formeln (II) oder (III) ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente vor der Polymerisation mit einem Aluminoxan der Formel (II) und/oder (III) bei einer Temperatur von -78 bis 100 °C 5 Minuten bis 60 Stunden voraktiviert wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Übergangsmetallkomponente rac-  
15 Bisindenyl(arylalkylsilyl)zirkondichlorid oder rac-Bisindenyl(dialkylsilyl)zirkondichlorid und das Aluminoxan ein Methylaluminoxan ist.

20

25

30

35

40

45

50

55